



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11221977 A**(43) Date of publication of application: **17 . 08 . 99**

(51) Int. Cl

B41N 1/14
G03F 7/00
G03F 7/004
G03F 7/004

(21) Application number: **10317679**(22) Date of filing: **09 . 11 . 98**(30) Priority: **07 . 11 . 97 JP 09305673**(71) Applicant: **TORAY IND INC**

(72) Inventor: **GOTO KAZUOKI**
ICHIKAWA SHIGEHICO
IKEDA NORIMASA

(54) DIRECT DRAWING TYPE PRINTING PLATE
ORIGINAL PLATE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture a direct drawing type water-less lithographic printing plate of a favorable image reproducibility without requiring a complicated process after the radiation of laser beam by a method wherein an optothermal converting substance and a metal chelating compound are contained in a heat-sensitive layer which is provided on a base material of the printing plate.

SOLUTION: For this direct drawing type printing plate original plate wherein an image formation from a recording head is directly performed on the printing plate without negative and positive films at the time of

exposure, an image is formed by the radiation of laser beam, and for this reason, an optothermal converting substance is contained in a heat-sensitive layer which is provided on a base material. The optothermal converting substance is not especially limited as long as being a substance which absorbs laser beam, and black pigment such as carbon black, aniline black, and phthalocyanine or naphthalocyanine based green pigment or the like can be used. Also, in the heat-sensitive layer, a metal chelating compound such as metal diketonate, metal alkoxide, and an alkyl metal is contained, and at the same time, an active hydrogen group-containing compound is contained when necessary.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-221977

(43)公開日 平成11年(1999) 8月17日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
B 4 1 N 1/14		B 4 1 N 1/14
G 0 3 F 7/00	5 0 4	G 0 3 F 7/00 5 0 4
7/004	5 0 1	7/004 5 0 1
	5 2 1	5 2 1

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 26 頁)

(21)出願番号 特願平10-317679

(22)出願日 平成10年(1998)11月 9 日

(31)優先権主張番号 特願平9-305673

(32)優先日 平 9 (1997)11月 7 日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号

(72)発明者 後藤 一起

滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 市川 成彦

滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 池田 憲正

滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54)【発明の名称】 直描型印刷版原版

(57)【要約】

【課題】 レーザー光照射後の煩雑な工程を必要としない、取扱い性に優れた直描型平版印刷版原版を提供する。

【解決手段】 基板上に、少なくとも感熱層を有する直描型印刷版原版において、該感熱層が (a) 光熱変換物質と (b) 金属キレート化合物を含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】基板上に少なくとも感熱層を有する印刷版であって、該感熱層が（a）光熱変換物質、および（b）金属キレート化合物を含有することを特徴とする直描型印刷版原版。

【請求項 2】（b）金属キレート化合物が、金属ジケテネート、金属アルコキサイド、アルキル金属、金属カルボン酸塩から選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 記載の直描型印刷版原版。

【請求項 3】（b）金属キレート化合物が Al、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、In の群から選ばれる金属のキレート化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の直描型印刷版原版。

【請求項 4】感熱層が（c）活性水素基含有化合物を含有することを特徴とする請求項 1 記載の直描型印刷版原版。

【請求項 5】（c）活性水素基含有化合物が水酸基含有化合物であることを特徴とする請求項 4 記載の直描型印刷版原版。

【請求項 6】水酸基含有化合物がフェノール性水酸基含有化合物であることを特徴とする請求項 5 記載の直描型印刷版原版。

【請求項 7】感熱層が架橋構造を有することを特徴とする請求項 1 記載の直描型印刷版原版。

【請求項 8】感熱層の架橋を（b）金属キレート化合物と（c）水酸基含有化合物の反応によっておこなうことを特徴とする請求項 7 記載の直描型印刷版原版。

【請求項 9】感熱層が（d）バインダーポリマーを含有することを特徴とする請求項 1 記載の直描型印刷版原版。

【請求項 10】請求項 1～9 記載の印刷版であって、該感熱層上にインキ反発層をさらに有することを特徴とする直描型平版印刷版原版。

【請求項 11】請求項 10 記載の直描型平版印刷版であって、該インキ反発層がシリコーンゴム層であることを特徴とする直描型水なし平版印刷版原版。

【請求項 12】請求項 11 に記載の直描型水なし平版印刷版原版を露光後、水または界面活性剤を含有する液をもって現像することを特徴とする直描水なし平版印刷版の製造方法。

【請求項 13】請求項 12 に記載の現像済みの直描型水なし平版印刷版を、染色液を用いて、シリコーンゴム層の剥離によって露出している層を染色することを特徴とする直描型水なし平版印刷版の製造方法。

【請求項 14】請求項 13 に記載の露出している層が感熱層であることを特徴とする直描型水なし平版印刷版の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、湿し水を用いずに

印刷が可能な印刷版原版に関するものであり、特にレーザー光で直接製版できる直描型水なし平版印刷版原版に関するものである。

【0002】

【従来の技術】製版用フィルムを使用しないで、原稿から直接オフセット印刷版を作製する、いわゆるダイレクト製版は、熟練度を必要としない簡易性、短時間で印刷版が得られる迅速性、多様なシステムから品質とコストに応じて選択可能である合理性などの特徴を生かして、軽印刷業界のみでなく、一般オフセット印刷、グラビア印刷の分野にも進出し始めている。

【0003】特に最近では、プリプレスシステムやイメージセッター、レーザープリンタなどの出力システムの急激な進歩によって新しいタイプの各種平版印刷材料が開発されている。

【0004】これらの平版印刷版を製版方法から分類すると、レーザー光を照射する方法、サーマルヘッドで書き込む方法、ピン電極で電圧を部分的に印加する方法、インクジェットでインキ反発層またはインキ着肉層を形成する方法などが挙げられる。

【0005】なかでも、レーザー光を用いる方法は解像度、および製版速度の面で他の方式よりも優れており、その種類も多い。

【0006】特にヒートモードのタイプのものは、明室で取り扱えるといった利点があり、また光源となる半導体レーザーの急激な進歩によって、最近その有用性が見直されてきている。

【0007】例えば、特開平 6-199064 号公報、USP 5339737 号公報、USP 5353705 号公報、EP 0580393 号公報、特開平 6-55723 号公報、EP 0573091 号公報、USP 5378580 号公報、特開平 7-164773 号公報、特開平 6-186750 号公報、特開平 7-309001 号公報、特開平 9-104182 号公報、特開平 9-146264 号公報、特開平 9-146265 号公報、特開平 9-236927 号公報、特開平 9-244228 号公報、EP 0644047 号公報、にはレーザー光を光源として用いる直描型水なし平版印刷版原版およびその製版方法などが記載されている。

【0008】この熱破壊方式の印刷版原版の感熱層は、レーザー光吸収化合物として主としてカーボンブラックを用い、熱分解化合物としてニトロセルロースを使用している。そしてこのカーボンブラックがレーザー光を吸収することによって熱エネルギーに変換され、さらにその熱で感熱層が破壊される。そして最終的に、現像によってこの部分を除去することによって、表面のシリコーンゴム層が同時に剥離され、インキ着肉部となる。

【0009】しかしながらこの印刷版は、感熱層を破壊して画像を形成することから画線部のセルの深さが深くなり、微少網点でのインキ着肉性が悪く、インキマイレ

ージが悪いという問題点があった。更に、感熱層を熱破壊させ易くするために、架橋構造を形成しており印刷版の耐刷性が劣るという問題もあった。感熱層を柔軟化させると感度が極端に低下し、感熱層の柔軟化は困難であった。

【0010】更にこの印刷版は感度が低く、感熱層を破壊させるために高いレーザー光の強度が必要という問題点もあった。

【0011】特開平9-146264号公報では、光熱変換層中にレーザー光を熱に変換する化合物、フィルム形成能を有する高分子化合物、光重合開始剤、および光重合可能なエチレン性不飽和化合物を有し、シリコンゴム層形成後にエネルギー線による全面露光を施すことにより光熱変換層と、シリコンゴム層とを反応させたネガ型のレーザー感光性湿し水不要平版印刷版原版が提案されている。

【0012】この版材では、シリコンゴム層塗布後に全面露光を施すことにより、例えば小林らの文献(例えば、“印刷学会論文集, 18, 128 (1979)”や“Journal of Applied Photographic Engineering, vol. 6, pp. 65-68”など)に示されている公知の機構によりシリコンゴム層と感光層との接着力を向上させ、その結果として、画像再現性、耐傷性に優れた版材を得ている。しかしながら、前述のように、感光層の柔軟性と感度のトレードオフ的な関係は存在しており、特に感度が低いという問題を有していた。

【0013】特開平9-239942号公報では、レーザー感応層中に酸を発生する物質と、酸の作用で分解する高分子化合物を含有する剥離現像タイプの印刷版が提案されているが、レーザー光照射の工程と加熱工程という二つの工程が必要になり、また微細な網点の再現性が悪いという剥離現像固有の問題が存在する。

【0014】また、特に特開平6-55723号公報、EP0573091号公報、USP5378580号公報では、光源としてNd-YAGレーザーを用いているために、露光装置がかなり大がかりなものとなってしまうといった、別の問題点もあった。

【0015】その他、USP5379698号公報、特開平7-314934号公報、特開平9-236927号公報には、金属薄膜を感熱層として用いる直描型水なし平版印刷版が記載されている。

【0016】この印刷版材は、感熱層がかなり薄いために、非常にシャープな画像が得られ、印刷版の解像度という面では有利であるが、基材と感熱層の接着性が悪く印刷中に非画線部の感熱層が剥離し、インキが付着し印刷物上で欠点となるという問題点があった。また、この印刷版も感熱層を破壊させて画像を形成させることから画線部のセルが深くなりインキ着肉性やインキマイレージが劣るという問題点があった。

【0017】以上のようなレーザー光を用いた平版印刷版の他に、特に直描型水なし平版印刷版に関するものとして、熱接着型の直描型水なし平版印刷版が考えられる。

【0018】このタイプの版材は、レーザー光照射部のシリコンゴム層が選択的に残存し、非画線部として働くものである。その機構としては、レーザー光照射によりシリコンゴム層とレーザー感応層との接着力、あるいはレーザー感応層とその下にある基板との接着力が何らかの形で向上し、その結果として、未照射部のシリコンゴム層、あるいはシリコンゴム層とレーザー感応層がその後の処理により選択的に除去されるというものである。

【0019】このようなタイプの版材としては、例えば特開平9-68794号公報、特開平9-80745号公報、特開平9-120157号公報、特開平9-197659号公報などが提案されている。

【0020】特開平9-120157号公報で提案されている版材は、レーザー光照射により発生した酸を触媒として感光層の反応を進め、画像を再現するというものである。しかしながら、酸発生後、反応を進めるためには、熱処理という工程が必要であった。さらに、酸発生後から熱処理までの時間が画像再現性に影響を与えるため、画像再現性が不安定となるという問題を有していた。

【0021】特開平9-80745号公報、特開平9-197659号公報で提案されている版材も、感光層中に活性光線の照射で酸を発生しうる化合物および酸の存在下で反応し得る結合を有する化合物が含まれており、レーザー光照射後、発生した酸を用いて反応を進めるタイプであるため、上記と同様の問題を有していた。

【0022】

【発明が解決しようとする課題】本発明はかかる従来技術の欠点を改良するため、レーザー光照射後の煩雑な工程を必要とせずとも、画像再現性の良好な直描型水なし平版印刷版を提供する。

【0023】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は以下の構成を有する。

【0024】(1) 基板上に少なくとも感熱層を有する印刷版であって、該感熱層が(a)光熱変換物質、および(b)金属キレート化合物を含有することを特徴とする直描型印刷版原版。

【0025】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳しく説明する。

【0026】なお、本発明において直描型とは、露光時にネガあるいはポジのフィルムを用いずに、印刷版上に直接記録ヘッドから画像形成を行うことを意味する。

【0027】〔感熱層〕本発明の直描型印刷版原版は、レーザー光を照射することにより画像を形成させるた

め、「(a) 光熱変換物質」を含有することが必要である。

【0028】「(a) 光熱変換物質」としてはレーザー光を吸収するものであれば特に限定されるものではなく、例えばカーボンブラック、アニリンブラック、シアニンブラックなどの黒色顔料、フタロシアニン、ナフトロシアニン系の緑色顔料、カーボングラファイト、鉄粉、ジアミン系金属錯体、ジチオール系金属錯体、フェノールチオール系金属錯体、メルカプトフェノール系金属錯体、結晶水含有無機化合物、硫酸銅、硫化クロム、珪酸塩化合物や、酸化チタン、酸化バナジウム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化タングステンなどの金属酸化物、これらの金属の水酸化物、硫酸塩、さらにビスマス、鉄、マグネシウム、アルミの金属粉などの添加剤を添加することが好ましい。

【0029】これらのなかでも、光熱変換率、経済性および取り扱い性の面から、カーボンブラックが好ましい。

【0030】また上記の物質以外に、赤外線または近赤外線を吸収する染料も、光熱変換物質として好ましく使用される。

【0031】これら染料としては400nm～1200nmの範囲に極大吸収波長を有する全ての染料が使用できるが、好ましい染料としては、エレクトロニクス用、記録用色素であるシアニン系、フタロシアニン系、フタロシアニン金属錯体系、ナフトロシアニン系、ナフトロシアニン金属錯体系、ジチオール金属錯体系、ナフトキノ系、アントラキノ系、インドフェノール系、インドアニリン系、ピリリウム系、チオピリリウム系、スクワリリウム系、クロコニウム系、ジフェニルメタン系、トリフェニルメタン系、トリフェニルメタンフタリド系、トリアリルメタン系、フェノチアジン系、フェノキサジン系、フルオラン系、チオフルオラン系、キサントレン系、インドリルフタリド系、スピロピラン系、アザフタリド系、クロメノピラゾール系、ロイコオーラミン系、ローダミンラクタム系、キナゾリン系、ジアザキサントレン系、ビスラクトン系、フルオレノン系、モノアゾ系、ケトンイミン系、ジスアゾ系、ポリメチン系、オキサジン系、ニグロシン系、ビスアゾ系、ビスアゾスチルベン系、ビスアゾオキサジアゾール系、ビスアゾフルオレノン系、ビスアゾヒドロキシペリノン系、アゾクロム錯塩系、トリスアゾトリフェニルアミン系、チオインジゴ系、ペリレン系、ニトロソ系、1:2型金属錯塩系、分子間型CT系、キノリン系、キノフタロン系、フルギド系の酸性染料、塩基性染料、色素、油溶性染料や、トリフェニルメタン系ロイコ色素、カチオン染料、アゾ系分散染料、ベンゾチオピラン系スピロピラン、3,9-ジプロモアントアントロン、インダンスロン、フェノールフタレイン、スルホフタレイン、エチルバイオレット、メチルオレンジ、フルオレッセイン、メチルピオロ

ゲン、メチレンブルー、ジムロスベタインなどが挙げられる。

【0032】これらのなかでも、エレクトロニクス用や記録用の染料で、最大吸収波長が700nm～900nmの範囲にある、シアニン系染料、アズレニウム系染料、スクアリリウム系染料、クロコニウム系染料、アゾ系分散染料、ビスアゾスチルベン系染料、ナフトキノ系染料、アントラキノ系染料、ペリレン系染料、フタロシアニン系染料、ナフトロシアニン金属錯体系染料、ポリメチン系染料、ジチオールニッケル錯体系染料、インドアニリン金属錯体染料、分子間型CT染料、ベンゾチオピラン系スピロピラン、ニグロシン染料などが好ましく使用される。

【0033】さらにこれらの染料のなかでも、モル吸光度係数の大きなものが好ましく使用される。具体的には $\epsilon = 1 \times 10^4$ 以上が好ましく、より好ましくは 1×10^5 以上である。 ϵ が 1×10^4 より小さいと、感度の向上効果が発現しにくいためである。

【0034】これらの「(a) 光熱変換物質」は単独でも感度の向上効果はあるが、2種以上を併用して用いることによって、さらに感度を向上させることも可能である。

【0035】また、吸収波長の異なる2種以上の「(a) 光熱変換物質」を併用することにより、2種以上の発信波長の異なるレーザーに対応出来るようにすることも可能である。

【0036】これら「(a) 光熱変換物質」の含有量は、全感熱層組成物に対して0.1～70重量%が好ましく、より好ましくは0.5～40重量%である。0.1重量%よりも少ない場合にはレーザー光に対する感度の向上効果が見られず、40重量%よりも多い場合には印刷版の耐刷性が低下しやすい。

【0037】本発明の直描型印刷版原版の感熱層は「(b) 金属キレート化合物」を含有する。

【0038】本発明でいう「(b) 金属キレート化合物」とは、「中心金属」と有機置換基である「配位子」からなり、金属に対して有機配位子が配位結合している錯体化合物か、有機官能基と共有結合している有機金属化合物のことをいう。

【0039】有機置換基である配位子としては、一座配位子、多座配位子に分類されるが、多座配位子、特に二座配位子を有することが好ましい。

【0040】また、金属酸化物のような無機化合物はその範疇ではない。これら金属キレート化合物は、活性水素基を含有する化合物と置換反応をおこすことが特徴である。

【0041】「中心金属」としては周期表の第2周期から第6周期の金属が挙げられ、なかでも第3周期から第5周期の金属が好ましく、第3周期金属のAl、第4周期金属のTi、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、

Ge、第5周期金属のIn、Snが特に好ましい。

【0042】 以上のような金属を中心にして有機化合物との間で「(b) 金属キレート化合物」が形成されるわけであるが、それらの形態としては例えば以下のような具体例が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0043】 (1) 金属ジケテネート

ジケトンのエノール水酸基の水酸基が金属原子とが置換したもので、中心金属は酸素原子を介して結合している。ジケトンのカルボニルがさらに金属に対して配位結合することができるため、比較的安定な化合物である。

【0044】 具体的には、キレート部が、2, 4-ペンタジオネート (アセチルアセトネート)、フルオロペンタジオネート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート、ベンゾイルアセトネート、テノイルトリフルオロアセトネートや1, 3-ジフェニル-1, 3-プロパンジオネートなどである金属ペンタンジオネート (金属アセトネート) 類や、メチルアセトアセテート、エチルアセトアセテート、メタクリルオキシエチルアセトアセテートやアリルアセトアセテートなどである金属アセトアセテート類、サリチルアルデヒド錯塩が挙げられる。

【0045】 (2) 金属アルコキサイド

中心金属に対して、酸素原子を介してアルキル基が結合している化合物である。

【0046】 キレート部が、メトキサイド、エトキサイド、プロポキサイド、ブトキサイド、フェノキサイド、アリルオキサイド、メトキシエトキサイド、アミノエトキサイドなどである金属アルコキサイドが挙げられる。

【0047】 (3) アルキル金属

中心金属がそのままアルキル基を有するものであり、この場合金属は炭素原子と結合している。キレート部化合物がジケトンであっても、金属が炭素原子で結合していればこちらに分類される。なかでもアセチルアセトン金属が好ましく用いられる。

【0048】 (4) 金属カルボン酸塩類

酢酸金属塩、乳酸金属塩、アクリル酸金属塩、メタクリル酸金属塩、ステアリン酸金属塩などが挙げられる。

【0049】 (5) その他

エチレンジアミンなどのアミン類との金属キレート化合物、チタンオキサイドアセトネートのような酸化金属キレート化合物、チタノセンフェノキサイドのような金属錯体や、2種以上の金属原子を1分子中に有するヘテロ金属キレート化合物が挙げられる。

【0050】 以上のような金属キレート化合物のうち好ましく用いられる金属キレート化合物の具体例としては、例えば、以下のような化合物が挙げられる。

【0051】 アルミニウムキレート化合物の具体例としては、アルミニウムイソプロピレート、モノsec-ブ

トキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムsec-ブチレート、エチルアセテートアルミニウムジイソプロピレート、プロピルアセテートアルミニウムジイソプロピレート、ブチルアセテートアルミニウムジイソプロピレート、ヘプチルアセテートアルミニウムジイソプロピレート、ヘキシルアセテートアルミニウムジイソプロピレート、オクチルアセテートアルミニウムジイソプロピレート、ノニルアセテートアルミニウムジイソプロピレート、エチルアセテートアルミニウムジエチレート、エチルアセテートアルミニウムジブチレート、エチルアセテートアルミニウムジヘプチレート、エチルアセテートアルミニウムジノニレート、ジエチルアセテートアルミニウムイソプロピレート、アルミニウムトリス (エチルアセトアセテート)、アルミニウムトリス (プロピルアセトアセテート)、アルミニウムトリス (ブチルアセトアセテート)、アルミニウムトリス (ヘキシルアセトアセテート)、アルミニウムトリス (ノニルアセトアセテート)、アルミニウムトリスアセチルアセトネート、アルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネート、アルミニウムジアセチルアセトネートエチルアセトアセテート、アルミニウムモノアセチルアセトネートビスプロピルアセトアセテート、アルミニウムモノアセチルアセトネートビスブチルアセトアセテート、アルミニウムモノアセチルアセトネートビスヘキシルアセトアセテート、アルミニウムモノエチルアセトアセテートビスプロピルアセトセトネート、アルミニウムモノエチルアセトアセテートビスブチルアセトアセトネート、アルミニウムモノエチルアセトアセテートビスヘキシルアセトアセトネート、アルミニウムモノエチルアセトアセテートビスノニルアセトアセトネート、アルミニウムジブトキシドモノアセトアセテート、アルミニウムジプロボキシドモノアセトアセテート、アルミニウムジブトキシドモノエチルアセトアセテート、アルミニウムオキシドアクリレート、アルミニウムオキシドオクテート、アルミニウムオキシドステアレート、トリシアリザリンアルミニウム、アルミニウム-s-ブトキシドビス (エチルアセトアセテート)、アルミニウムジ-s-ブトキシドエチルアセトアセテート、アルミニウム-9-オクタデセニルアセトアセテートジイソプロボキシド、アルミニウムフェノキシド、アクリル酸アルミニウム、メタクリル酸アルミニウムなど。

【0052】 チタンキレート化合物の具体例としては、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリn-ステアロイルチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホンチタネート、イソプロピルトリス (ジオクチルパイロホスファイト) チタネート、テトライソプロピルビス (ジオクチルホスファイト) チタネート、テトラオクチルビス (ジトリデシルホスファイト) チタネート、テトラ (2, 2-ジアリルオキシメチル-

1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネート、トリス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルホスフェート)チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルトリ(N-アミノエチルアミノエチル)チタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネート、イソプロピルジイソステアロイルクミルフェニルチタネート、イソプロピルジステアロイルメタクリルチタネート、イソプロピルジイソステアロイルアクリルチタネート、イソプロピル4-アミノベンゼンスルホンルジ(ドデシルベンゼンスルホンル)チタネート、イソプロピルトリメタクリルチタネート、イソプロピルジ(4-アミノベンゾイル)イソステアロイルチタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート、イソプロピルトリアクリルチタネート、イソプロピルトリ(N, N-ジメチルエチルアミノ)チタネート、イソプロピルトリアントラニルチタネート、イソプロピルオクチル、ブチルパイロホスフェートチタネート、イソプロピルジ(ブチル、メチルパイロホスフェート)チタネート、テトライソプロピルジ(ジラウロイルホスファイト)チタネート、ジイソプロピルオキシアセテートチタネート、イソステアロイルメタクリルオキシアセテートチタネート、イソステアロイルアクリルオキシアセテートチタネート、ジ(ジオクチルホスフェート)オキシアセテートチタネート、4-アミノベンゼンスルホンルドデシルベンゼンスルホンルオキシアセテートチタネート、ジメタクリルオキシアセテートチタネート、ジクミルフェノレートオキシアセテートチタネート、4-アミノベンゾイルイソステアロイルオキシアセテートチタネート、ジアクリルオキシアセテートチタネート、ジ(オクチル、ブチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、イソステアロイルメタクリルエチレンチタネート、ジ(ジオクチルホスフェート)エチレンチタネート、4-アミノベンゼンスルホンルドデシルベンゼンスルホンルエチレンチタネート、ジメタクリルエチレンチタネート、4-アミノベンゾイルイソステアロイルエチレンチタネート、ジアクリルエチレンチタネート、ジ(ブチル、メチルパイロホスフェート)エチレンチタネート、チタンアリアルアセトアセテートトリイソプロポキシサイド、チタンビス(トリエタノールアミン)ジイソプロポキシサイド、チタンジ-*n*-ブトキシサイド(ビス-2, 4-ペンタンジオネート)、チタンジイソプロポキシサイドビス(テトラメチルヘプタンジオネート)、チタンジイソプロポキシサイドビス(エチルアセト

アセテート)、チタンメタクリルオキシエチルアセトアセテートトリイソプロポキシサイド、チタンメチルフェノキシサイド、チタンオキシドビス(ペンタンジオネート)など。

【0053】鉄(III)アセチルアセトネート、ジベンゾイルメタン鉄(II)、トロポロン鉄、トリストロポロン鉄(III)、ヒノキチオール鉄、トリスヒノキチオール鉄(III)、アセト酢酸エステル鉄(III)、鉄(III)ベンゾイルアセトネート、鉄(III)トリフルオロペンタンジオネート、サリチルアルデヒド銅(II)、銅(II)アセチルアセトネート、サリチルアルデヒドイミン銅、コウジ酸銅、ビスコウジ酸銅(II)、トロポロン銅、ビストロポロン銅(II)、ビス(5-オキシナフトキノ-1, 4)銅、ビス(1-オキシアントラキノ)ニッケル、アセト酢酸エステル銅、サリチルアミン銅、*o*-オキシアゾベンゼン銅、銅(II)ベンゾイルアセテート、銅(II)エチルアセトアセテート、銅(II)メタクリルオキシエチルアセトアセテート、銅(II)メトキシエトキシエトキシサイド、銅(II)2, 4-ペンタンジオネート、銅(II)2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート、亜鉛N, N-ジメチルアミノエトキシサイド、亜鉛2, 4-ペンタンジオネート、亜鉛2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネートなども本発明に好ましく用いられる。

【0054】その他、サリチルアルデヒドコバルト、*o*-オキシアセトフェノンニッケル、ビス(1-オキシキサントン)ニッケル、ピロメコン酸ニッケル、サリチルアルデヒドニッケル、アリルトリエチルゲルマン、アリルトリメチルゲルマン、アンモニウムトリス(オキサレート)ゲルマネート、ビス[ビス(トリメチルシリル)アミノ]ゲルマニウム(II)、カルボキシエチルゲルマニウムセスキオキシサイド、シクロペンタジエニルトリメチルゲルマン、ジ-*n*-ブチルジアセトキシゲルマン、ジ-*n*-ブチルジクロロゲルマン、ジメチルアミノトリメチルゲルマン、ジフェニルゲルマン、ヘキサアリルジゲルマノキサン、ヘキサエチルジゲルマノキサン、ヘキサメチルジゲルマン、ヒドロキシゲルマトラン1水和物、メタクリルオキシメチルトリメチルゲルマン、メタクリルオキシトリエチルゲルマン、テトラアリルゲルマン、テトラ-*n*-ブチルゲルマン、テトライソプロポキシゲルマン、トリ-*n*-ブチルゲルマン、トリメチルクロロゲルマン、トリフェニルゲルマン、ビニルトリエチルゲルマン、ビス(2, 4-ペンタンジオネート)ジクロロスズ、ジ-*n*-ブチルビス(2, 4-ペンタンジオネート)スズ、カルシウム2, 4-ペンタンジオネート、セリウム(III)2, 4-ペンタンジオネート、コバルト(II)2, 4-ペンタンジオネート、コバルト(III)2, 4-ペンタンジオネート、ユーロピウム2, 4-ペンタンジオネート、ユーロピウム(III)テノイルトリフルオロアセトネート、インジウム2, 4-

ペンタンジオネート、マンガン (II) 2, 4-ペンタンジオネート、マンガン (III) 2, 4-ペンタンジオネートなども本発明に用いられる。

【0055】これらの具体例のうち、特に好ましく用いられる「(b) 金属キレート化合物」としては、二座配位子を有するものであり、特にアセチルアセトネート (ペンタンジオネート)、エチルアセトアセトネート (ヘキサジオネート)、プロピルアセトアセトネート (ヘプタンジオネート)、テトラメチルヘプタンジオネート、ベンゾイルアセトネートを配位子として有するものが好ましい。

【0056】さらに、アルミニウム、鉄 (III)、チタンのアセチルアセトネート (ペンタンジオネート)、エチルアセトアセトネート (ヘキサジオネート)、プロピルアセトアセトネート (ヘプタンジオネート)、テトラメチルヘプタンジオネート、ベンゾイルアセトネート類などが好ましい化合物として挙げられる。

【0057】これら「(b) 金属キレート化合物」はそれぞれ単独でも使用できるし、2種以上を混合して使用することもでき、その含有量は活性水素基含有化合物100重量部に対して5~300重量部が好ましく、10~150重量部がさらに好ましい。含有量が5重量部より少ないと画像形成しにくくなり、300重量部より多い場合には感熱層の物性が低下しやすく、印刷版としては例えば耐刷性という問題が生じやすくなるためである。

【0058】本発明においては、レーザー光が照射されると、感熱層中の「(a) 光熱変換物質」の作用で熱が発生し、その熱により「(b) 金属キレート化合物」による架橋構造が形成される。その結果、レーザー光照射部分においてはシリコーンゴム層と感熱層の接着力が向上する。他方、未照射部分においては、このような接着力の向上はないため、その後の現像処理によりシリコーンゴム層、あるいはシリコーンゴム層と感熱層が除去される。このようにしてポジ型の直描型水なし平版印刷版が得られる。

【0059】一方、感熱層中に予め架橋構造を形成させておいた場合は、高感度のネガ型の直描型水なし平版印刷版が得られる。すなわち、レーザー光照射部の感熱層とシリコーンゴム層間の接着力が低下し、その後の現像処理によって、レーザー光を照射した部分のシリコーンゴム層が除去される。その詳細なメカニズムは未解明であるが、おそらく版作製時に架橋構造が形成されていたものが、レーザー照射により生じた熱の作用で脱離反応したものと考えられる。その結果、シリコーンゴム層と感熱層の界面の耐溶剤性が変化し、現像処理によりレーザー照射部のシリコーンゴム層が特異的に除去されるものと考えられる。

【0060】本発明の直描型印刷版原稿の感熱層は、「(b) 金属キレート化合物」との架橋構造の形成とい

う観点から、さらに、「(c) 活性水素基含有化合物」を含むことが好ましい。「(c) 活性水素基含有化合物」としては、水酸基含有化合物、アミノ基含有化合物、カルボキシル基含有化合物、チオール基含有化合物などが挙げられるが、水酸基含有化合物が好ましい。

【0061】さらに、水酸基含有化合物としてはフェノール性水酸基含有化合物、アルコール性水酸基含有化合物のいずれも本発明に使用できる。

【0062】フェノール性水酸基含有化合物としては、例えば以下のような化合物を挙げることができる。

【0063】ヒドロキノン、カテコール、グアヤコール、クレゾール、キシレノール、ナフトール、ジヒドロキシアントラキノン、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリヒドロキシベンゾフェノン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、ビスフェノールA、ビスフェノールS、フェノールホルムアルデヒドノボラック樹脂、レゾール樹脂、レゾルシンベンズアルデヒド樹脂、ピロガロールアセトン樹脂、ヒドロキシスチレンの重合体および共重合体、ロジン変性フェノール樹脂、エポキシ変性フェノール樹脂、リグニン変性フェノール樹脂、アニリン変性フェノール樹脂、メラミン変性フェノール樹脂、ビスフェノール類などが挙げられる。

【0064】また、アルコール性水酸基含有化合物としては、例えば以下のような化合物を挙げることができる。

【0065】エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、2-ブテン-1, 4-ジオール、5-ヘキセン-1, 2-ジオール、7-オクテン-1, 2-ジオール、3-メルカプト-1, 2-プロパンジオール、グリセリン、ジグリセリン、トリメチロールプロパン、1, 2, 4-ブタントリオール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、ソルビタン、ポリビニルアルコール、セルロースおよびその誘導体、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートの重合体および共重合体など。

【0066】また、エポキシアクリレート、エポキシメタクリレート、ポリビニルブチラール樹脂、および公知の方法によって水酸基を導入したポリマーなども本発明に使用可能である。

【0067】これら水酸基含有化合物としては、金属キレート化合物との反応性という観点から特にフェノール性水酸基含有化合物が好ましく用いられる。

【0068】これら「(c) 活性水素基含有化合物」はそれぞれ単独でも使用できるし、2種以上を混合して使

用することもでき、その含有量は、全感熱層組成物に対して5～80重量%が好ましく、より好ましくは20～60重量%である。含有量が5重量%よりも少ないと印刷版の感度が低下し、逆に80重量%よりも多いと印刷版の溶剤耐性が低下しやすい。

【0069】本発明の直描型印刷版原版の感熱層は、耐刷性の観点から「(d) バインダーポリマー」を含有することが好ましい。この際、「(d) バインダーポリマー」としては、有機溶剤に可溶でかつフィルム形成能のあるものであれば特に限定されないが、「(d) バインダーポリマー」のガラス転移温度(T_g)が20℃以下であることが好ましく、さらに好ましくはガラス転移温度が0℃以下のものである。

【0070】有機溶剤に可溶でかつフィルム形成能があり、さらに形態保持の機能をも果たすバインダーポリマーの具体例としては、ビニルポリマー類、未加硫ゴム、ポリオキシド類(ポリエーテル類)、ポリエステル類、ポリウレタン類、ポリアミド類などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0071】これらの「(d) バインダーポリマー」の含有量は、全感熱層組成物に対して5～70重量%が好ましく、より好ましくは10～50重量%である。含有量が5%よりも少ないと耐刷性が低下しやすく、70重量%よりも多いと感度が低下しやすい。

【0072】「(d) バインダーポリマー」は単独で用いてもよいし、また数種のポリマーを混合して使用してもよい。

【0073】「(e) その他の成分」更に本発明において、感熱層には、レベリング剤、界面活性剤、分散剤、可塑剤等を必要に応じて任意に添加してもよい。

【0074】下層の基板や断熱層との接着性を高めるためにシランカップリング剤などの各種カップリング剤を添加する事は極めて好ましく行われる。

【0075】また、上層のシリコーンゴム層との接着性を高めるために、シランカップリング剤や不飽和基含有化合物を添加することも好ましく行われる。

【0076】このようにして得られる感熱層の物性に関しては、得られる印刷版の印刷特性の観点から、その物性が特定の範囲にあることが好ましい。このような物性としては引張特性、その中でも引張時の初期弾性率を代表として挙げることが出来る。具体的には、印刷版における感熱層の引張時の初期弾性率が7kgf/mm²～78kgf/mm²の範囲、さらには10kgf/mm²～65kgf/mm²の範囲にあることが好ましい。

【0077】感熱層の初期弾性率を以上のような範囲に設定することにより、印刷版としての特性、特に耐刷性を向上させることが出来る。逆に、初期弾性率が7kgf/mm²未満である場合には画線部を形成する感熱層がベタ着き易くなるため印刷時にヒッキーが発生し易くなる。また、初期弾性率が78kgf/mm²以上であ

る場合には、印刷時に加わる繰返し応力により感熱層とシリコーンゴム層との接着界面で破壊が起こりやすくなり、耐刷性低下の原因となるためである。

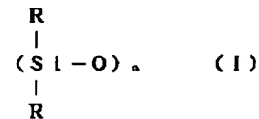
【0078】感熱層の厚さは、被覆層にして0.1～10g/m²であると、印刷版の耐刷性や、希釈溶剤を揮散し易く生産性に優れる点で好ましく、より好ましくは1～7g/m²である。

【0079】[シリコーンゴム層] 本発明の印刷版に適用するシリコーンゴム層としては、従来の水なし平版印刷版において使用されるシリコーンゴム層が使用できる。

【0080】このようなシリコーンゴム層は線状オルガノポリシロキサン(好ましくはジメチルポリシロキサン)をまばらに架橋することにより得られるものであり、代表的なものとして、次式(I)に示すような繰返し単位を有するものが挙げられる。

【0081】

【化1】



(ここでnは2以上の整数である。Rは炭素数1～10のアルキル、アリアル、あるいはシアノアルキル基である。全体のRの40%以下がビニル、フェニル、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化フェニルであり、Rの60%以上がメチル基であるものが好ましい。また、鎖末端もしくは側鎖のかたちで分子鎖中に少なくとも一つ以上の水酸基を有する。)

本発明のシリコーンゴムとしては、次に示すような縮合型の架橋を行うシリコーンゴム(RTV、LTV型シリコーンゴム)を用いることが出来る。すなわち、式(I)と式(III)または式(IV)で表される末端基どうしの縮合によって架橋されるものである。この時、系内には、さらに過剰の架橋剤を存在させてもよい。

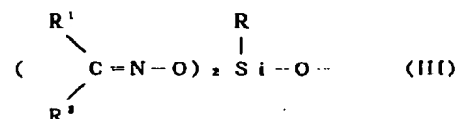
【0082】

【化2】



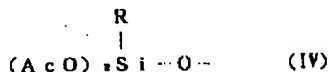
(ここでRは式Iで説明したRと同様のものを意味する。)ここでRは式Iで説明したRと同様のものを意味する。)

【化3】



(ここでRは式Iで説明したRと同様のものを意味し、
R¹、R²は一価の低級アルキル基である。)

*



(ここでRは式Iで説明したRと同様のものを意味し、
Acはアセチル基である。)

このような縮合型の架橋を行う際、錫、亜鉛、鉛、カルシウム、マンガンなどの金属カルボン酸塩、例えばラウリン酸ジブチル錫、錫(II)オクトエート、ナフテン酸塩など、あるいは塩化白金酸のような触媒が添加されてもよい。

【0083】これ以外にも、SiH基含有ポリジメチルシロキサンや加水分解性官能基含有シラン（もしくはシロキサン）を添加することも有効であり、またゴム強度を向上させる目的で、シリカなどの公知の充填剤を添加させることも任意である。

【0084】さらに、本発明においては上記した縮合型シリコーンゴム層の他に、付加型のシリコーンゴム層を用いることも可能であり、取扱い性などの点から好ましい。

【0085】付加型シリコーンゴム層は、例えば、分子中に少なくとも2個のビニル基を有するポリオルガノシロキサンと、分子中に少なくとも3個のSiH基を有するポリオルガノシロキサンおよび白金化合物を適当な溶媒で希釈したものを、感熱層上に塗布し、加熱乾燥して硬化させることによって形成することができる。

【0086】分子中に少なくとも2個以上のビニル基を有するオルガノポリシロキサンとしては、分子鎖末端、中間のどちらかにビニル基を有するものが挙げられ、アルケニル基以外の有機基として、置換もしくは非置換のアルキル基、アリール基を有するものが好ましい。また、微量の水酸基を含有していてもよい。

【0087】分子中に2個以上のビニル基を有するポリオルガノシロキサンの具体例としては以下のものが挙げられる。

【0088】両末端ビニル基のポリジメチルシロキサン、両末端メチル基の（メチルビニルシロキサン）（ジメチルシロキサン）共重合体、両末端ビニル基の（メチルビニルシロキサン）（ジメチルシロキサン）共重合体、両末端ビニル基のポリジメチルシロキサンの2分子以上主鎖間をジメチレン架橋させた化合物、両末端メチル基の（メチル1-ヘキセンシロキサン）（ジメチルシロキサン）共重合体、両末端ビニル基の（メチル1-ヘキセンシロキサン）（ジメチルシロキサン）共重合体等である。

【0089】これら分子中に2個以上のビニル基を有するポリオルガノシロキサンは、硬化後のゴム物性の点でその分子量が5,000以上であることが好ましく、更に好ましくは10,000以上である。また、これらは

*【化4】

単独で使用することもできるし、複数の種類を任意の比率で混合して使用することもできる。

【0090】分子中に少なくとも3個以上のSiH基を有するポリオルガノシロキサンとしては分子鎖末端、中間のいずれかにSiH基を有するものが挙げられ、SiH基以外の有機基として、置換もしくは非置換のアルキル基、アリール基を有するものが好ましい。

【0091】分子中に少なくとも3個以上のSiH基を有するポリオルガノシロキサンの具体例としては、以下のものが挙げられる。

【0092】両末端SiH基のポリジメチルシロキサン、両末端メチル基のポリメチルヒドロジェンシロキサン、両末端メチル基の（メチルヒドロジェンシロキサン）（ジメチルシロキサン）共重合体、両末端SiH基の（メチルヒドロジェンシロキサン）（ジメチルシロキサン）共重合体、環状ポリメチルヒドロジェンシロキサン等が挙げられる。

【0093】上記ビニル基含有ポリオルガノシロキサンとSiH基含有ポリオルガノシロキサンを混合して使用する際の比率としては、シリコーンゴム組成物中のビニル基数を1とした場合にSiH基数が1.5～15となるような混合比率が好ましく、更に好ましくは1.5～12が好ましい。ビニル基数1に対するSiH基数が1.5未満の場合であると、シリコーンゴム層の硬化性が低下する傾向にあり、15より大きい場合にはシリコーンゴムが脆くなり耐摩耗性が低下する傾向があり好ましくない。

【0094】さらに付加型シリコーンゴム層に好ましく用いられる白金化合物としては、特に限定されないが、白金単体、塩化白金、塩化白金酸、オレフィン配位白金などが挙げられる。これらの中でもオレフィン配位白金が好ましい。

【0095】また、付加型シリコーンゴム層の硬化速度を制御する目的で、テトラシクロ（メチルビニル）シロキサンなどのビニル基含有のオルガノポリシロキサン、炭素-炭素三重結合含有のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどの反応抑制剤を添加することが好ましい。

【0096】これらの組成物の他に、縮合型シリコーンゴム層の組成物である水酸基含有オルガノポリシロキサン、加水分解性官能基含有シラン（もしくはシロキサン）を添加してもよく、またゴム強度を向上させる目的で、シリカなどの公知の充填剤を添加してもよい。

【0097】さらに、本発明においてシリコーンゴム層

は上記組成物の他に公知のシランカップリング剤を含有することが好ましい。これらのシランカップリング剤は、シリコーンゴム層組成物の固形分に対し、0.1～5重量%の比率で使用する事が好ましく、更に好ましくは0.5～3重量%である。

【0098】これらシリコーンゴム層の膜厚は0.5～20g/m²が好ましく、さらに好ましくは0.5～5g/m²である。膜厚が0.5g/m²よりも小さい場合には印刷版のインキ反撥性が低下する傾向があり、20g/m²よりも大きい場合には経済的見地から不利であるばかりでなく、インキマイルー지가悪くなると言う問題がある。

【0099】〔基板〕本発明の直描型印刷版原版に使用する基板としては、寸法的に安定な板状物であれば公知の金属、フィルム等のいずれも使用することができる。この様な寸法的に安定な板状物としては、従来印刷版の基板として使用されたもの等が好ましく挙げられる。かかる基板としては、紙、プラスチック（ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなど）がラミネートされた紙、アルミニウム（アルミニウム合金も含む）、亜鉛、銅などの金属の板、セルロースアセテート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタールなどのプラスチックのフィルム、上記の如き金属がラミネートもしくは蒸着された紙もしくはプラスチックフィルムなどが挙げられる。

【0100】これらのうち、アルミニウム板は寸法的に著しく安定であり、しかも安価であるので特に好ましい。また、軽印刷用の基板として用いられているポリエチレンテレフタレートフィルムも好ましく使用される。

【0101】〔断熱層〕本発明の直描型印刷版原版は、照射されたレーザーによる熱を基板に逃がすことを防ぐため、断熱層を設けることが効果的である。

【0102】基板と感熱層の接着性を強固にするために従来用いられてきた公知のプライマー層をその代用として用いてもよい。

【0103】本発明で使用する断熱層は、次の条件を満たすことが必要である。すなわち、基板と感熱層とをよく接着し、経時において安定であること、さらに現像液、印刷時に使用する溶剤に対する耐性が高いことである。

【0104】このような条件を満たすものとして、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、尿素樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、カゼイン、ゼラチン等を含むものが挙げられる。これらの中では、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、尿素樹脂等を単独で、あるいは2種以上を混合して用いることが好ましい。

【0105】また、この断熱層中に顔料、染料等の添加剤を含有させて検版性を向上させることも好ましい。

【0106】断熱層の厚さは被覆層にして0.5～50g/m²が好ましく、より好ましくは1～10g/m²である。厚さが0.5g/m²よりも薄いと基板表面の形態欠陥および化学的悪影響の遮断効果に劣り、50g/m²よりも厚いと経済的見地から不利となるので上記の範囲が好ましい。

【0107】〔製造方法〕本発明における直描型水なし平版印刷版原版の製造方法および製版方法について説明する。

【0108】基板上に、リバースロールコーター、エアナイフコーター、グラビアコーター、ダイコーター、メーヤバーコーターなどの通常のコーターあるいはホエラーのような回転塗布装置を用い、必要に応じて断熱層組成物を塗布し100～300℃で数分間加熱あるいは活性光線照射により硬化させた後、感熱層組成物を塗布し50～180℃で数十秒から数分間加熱乾燥、必要により硬化させる。

【0109】この後、シリコーンゴム組成物を塗布し50～200℃の温度で数分間熱処理してシリコーンゴム層を得る。その後、必要に応じて保護フィルムをラミネートするか、あるいは保護層を形成する。

【0110】〔カバーフィルム〕以上説明されたように構成された直描型水なし平版印刷版のシリコーンゴム層を保護するなどの目的で、シリコーンゴム層の表面にプレーンまたは凹凸処理した保護フィルムをラミネートしたり、現像溶媒に溶解するようなポリマー塗膜を形成することも可能である。

【0111】このようなカバーフィルムの種類としては、ポリエステルフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、エチレン酢酸ビニル共重合体ケン化物フィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、また各種金属を蒸着したフィルムなどが挙げられる。

【0112】〔レーザー照射〕このようにして得られた直描型水なし平版印刷版原版を、保護フィルムを剥離してから、あるいは保護フィルム上からレーザー光で画像状に露光する。

【0113】本発明の製版露光工程で用いられるレーザー光源としては、発信波長領域が300nm～1500nmの範囲にあるものが用いられる。すなわち、アルゴンイオン、クリプトンイオン、ヘリウム-ネオン、ヘリウム-カドミウム、ルビー、ガラス、YAG、チタンサファイア、色素、窒素、金属蒸気、エキシマ、自由電子、半導体などの各種レーザーが使用される。

【0114】これらの中でも本発明の印刷版原版を製版する目的から、近赤外領域付近に発光波長領域が存在する半導体レーザーが好ましく、特に高出力半導体レーザーが好ましく用いられる。

【0115】〔現像方法〕現像方法としては、水または有機溶剤の存在もしくは非存在下での摩擦処理により行われる。あるいは、保護フィルムを剥離することによって印刷版上にパターンを形成する、いわゆる剥離現像によっても印刷版を作成することも可能である。現像処理を行う場合に使用される現像液としては、例えば、水や水に界面活性剤を添加したもの、さらには水に下記の極性溶媒を添加したものや、脂肪族炭化水素類（ヘキサン、ヘプタン、イソパラフィン系炭化水素など）、芳香族炭化水素類（トルエン、キシレンなど）、ハロゲン化炭化水素類（トリクレンなど）などの少なくとも1種類からなる溶媒に、下記の極性溶媒を少なくとも1種類添加したものが用いられる。

【0116】極性溶媒としては、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコールなどのアルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、ジアセトンアルコールなどのケトン類、酢酸エチル、乳酸エチル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートなどのエステル類、カプロン酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸などのカルボン酸などが挙げられる。

【0117】また、上記の現像液組成には、公知の界面活性剤を添加することも自由に行われる。さらにアルカリ剤、例えば炭酸ナトリウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジグリコールアミン、モノグリコールアミン、トリエタノールアミン、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、水酸化カリウム、ホウ酸ナトリウムなどを添加することもできる。

【0118】これらの中では、水あるいは水に界面活性剤を添加したもの、さらにはアルカリを添加した水が好ましく用いられる。

【0119】また、これらの現像液にはクリスタルバイオレット、ピクトリピュアブルー、アストラゾンレッドなどの公知の塩基性染料、酸性染料、油溶性染料を添加して現像と同時に画像部の染色化を行うことができる。

【0120】現像する際には、これらの現像液を、不織布、脱脂綿、布、スポンジ等に含浸させて、版面を拭き取ることによって、現像することができる。

【0121】また、現像は、特開昭63-163357号公報に記載されているような自動現像機を用い、上記の現像液で版面を前処理した後に水道水などでシャワー*

<断熱層組成（固形分濃度10重量%）>

- (1) “サンプルン” LQ-T1331（ポリウレタン樹脂、三洋化成工業（株）製） 90重量部
- (2) “タケネート” B830（ブロックダイソシアネート、武田薬品（株）製） 35重量部
- (3) SJ9372（エポキシ・フェノール・尿素樹脂、関西ペイント（株）製）

*しながら回転ブラシで版面を擦ることによって行うことも好ましい。

【0122】上記の現像液に代えて、温水や水蒸気を版面に噴射することによっても現像が可能である。

【0123】これまで、主として直描型水なし平版印刷版原版について述べてきたが、本発明は湿し水を用いた、いわゆる水あり平版印刷版にも適用可能である。

【0124】水あり平版印刷版の構成としては、基板上に感熱層を有し、さらにその上にインキ反発層としての親水性層を有する構成、基板上にインキ反発性層としての親水性層を有し、さらにその上に感熱層を有する構成、あるいは、砂目立てや陽極酸化処理などの各種親水処理されたアルミ基板上に感熱層を有する構成などが挙げられる。

【0125】また、本発明は平版印刷版に限られず広く画像形成に応用可能である。例えば、レジスタや、カラーフィルターの画素形成、PDPおよびその他ディスプレイの隔壁形成、さらには凸版印刷版、フレキシ印刷版など。凸版印刷版やフレキシ印刷版への応用例の一つとしては、従来の感光性の凸版印刷版、フレキシ印刷版の上部に本発明の金属キレート化合物層を設けて、レーザーを用いて画像を形成した後、UV照射により印刷版を作製するというものである。

【0126】以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。

【0127】

【実施例】合成例1

（水酸基含有ポリマー微粒子分散液）1リットルの三口フラスコに攪拌棒、窒素導入管を装着し、この中にスチレン50g、メタクリル酸グリシジル20g、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル 30g、10%ポリビニルアルコール（重合度500）水溶液300g、水 200g、および過硫酸カリウム 0.5gを仕込んだ。窒素ガスを約2分間導入して、フラスコ内雰囲気を窒素で置換した後窒素導入を止め、フラスコを80℃の水浴に浸し、激しく攪拌しながら3時間重合反応を行った。乳白色のポリマー分散液が得られた。

【0128】実施例1

厚さ0.15mmの脱脂したアルミ板上に下記の組成からなるプライマー液をバーコーターを用いて塗布し、200℃で2分間乾燥し、膜厚4g/m²の断熱層を塗布した。

【0129】

[溶媒成分]

(4) ジメチルホルムアミド

続いてこの上に下記の感熱層組成物をバーコーターを用*

*いて塗布し、150℃で1分間乾燥し、膜厚1.5g/m²の感熱層を設けた。

【0130】

<感熱層組成(固形分濃度10重量%)>

- (a) カーボンブラック分散ロジン変性マレイン酸樹脂 25重量部
(内カーボンブラック10重量部)
- (b) 鉄(III)アセチルアセトネート(半井化学薬品(株)製) 20重量部
- (c) DM622(エポキシメタクリレート、ナガセ化成工業(株)製) 30重量部
- (d) “サンプルン”LQ-T1331(ポリウレタン樹脂、三洋化成工業(株)製) 25重量部

[溶媒成分]

- (1) ジメチルホルムアミド 50重量部
- (2) エチルセロソルブ 25重量部
- (3) メチルイソブチルケトン 25重量部

続いてこの上に下記の組成を有するシリコーンゴム層組成物をバーコーターを用いて塗布し、125℃で1分間※

※乾燥し、膜厚2g/m²のシリコーンゴム層を設けた。

【0131】

<シリコーンゴム層組成(固形分濃度7重量%)>

- (1) ビニル基含有ポリシロキサン 100重量部
- (2) ハイドロジェンポリシロキサン 5重量部
- (3) 重合禁止剤 1重量部
- (4) 触媒 2重量部

[溶媒成分]

(1) “アイソパー”E(エクソン化学(株)製)

上記のようにして得られた積層板に、厚さ8μmのポリエステルフィルム“ルミラー”(東レ(株)製)をカレンダーローラーを用いてラミネートし、直描型水なし平版印刷版原版を得た。

【0132】この後、この印刷版原版の“ルミラー”を剥離し、FX400-AP(製版機、東レエンジニアリング(株)製)に装着し、半導体レーザー(波長830nm、ビーム直径20μm)を用いて、照射エネルギーを変えながら、露光時間10μsで、パルス露光を行った。

【0133】続いて、東レ(株)製自動現像装置TWL-650により上記露光済みの版の現像を行った。この際、前処理液としては東レ(株)製“PP-1”を、現像液としては水を、後処理液としては東レ(株)製“PA-F”を用いた。

【0134】現像後の版を観察したところ、300mJ/s(600mW)以下ではシリコーンゴム層のみが、★

★それよりエネルギーの高い領域ではシリコーンゴム層と共に感熱層が除去されていた。

【0135】次にハンドローラーで水なし平版用インキ(Waterless S、ザ・インクテック(株)製、赤)を、現像済みの版面全面に展開して、画像が再現されるレーザー照射エネルギーを調べた。その結果、175mJ/s(350mW)以上の領域において、レーザー照射部のシリコーンゴム層が除去され、画像が再現されていた。

【0136】実施例2

実施例1において、感熱層塗液の組成を以下に示すものに代えた以外は全て同様に印刷版原版を作製した。

【0137】実施例1と同様に評価したところ、225mJ/s(450mW)以上450mJ/s(900mW)以下ではシリコーンゴム層のみが、それよりエネルギーの高い領域ではシリコーンゴム層と共に感熱層が除去されていた。

【0138】

<感熱層組成(固形分濃度10重量%)>

- (a) SPRIT NIGROSINE SJ(Dye Specialities, INC.) 15重量部
- (b) 鉄(III)アセチルアセトネート(半井化学薬品(株)製) 20重量部
- (c) DM622(エポキシメタクリレート、ナガセ化成工業(株)製) 30重量部
- (d) “サンプルン”LQ-T1331(ポリウレタン樹脂、三洋化成工業(株)製) 35重量部

[溶媒成分]

23

- (1) ジメチルホルムアミド
(2) エチルセロソルブ
(3) メチルイソブチルケトン

24

- 5 0 重量部
2 5 重量部
2 5 重量部

比較例 1

実施例 1 において、感熱層塗液の組成を以下に示すものに代えた以外は全て同様に印刷版原版を作製し、同様に評価したところ、レーザー照射のシリコーンゴム層が剥*

* がれず、現像不能状態であり、画像を再現することが出来なかった。

【0 1 3 9】

<感熱層組成 (固形分濃度 1 0 重量%) >

- (b) 鉄 (III) アセチルアセトネート (半井化学薬品 (株) 製) 2 0 重量部
(c) DM 6 2 2 (エポキシメタクリレート、ナガセ化成工業 (株) 製) 3 0 重量部
(d) “サンブレン” L Q - T 1 3 3 1 (ポリウレタン樹脂、三洋化成工業 (株) 製) 5 0 重量部
[溶媒成分]
(1) ジメチルホルムアミド 5 0 重量部
(2) エチルセロソルブ 2 5 重量部
(3) メチルイソブチルケトン 2 5 重量部

比較例 2

実施例 1 において、感熱層塗液の組成を以下に示すものに代えた以外は全て同様に版材を作製し、同様に評価したところ、5 0 0 m J / s (1 0 0 0 m W) 以上でやっ※

※ とシリコーンゴム層が除去されるという感度の低い版しか得られなかった。

【0 1 4 0】

<感熱層組成 (固形分濃度 1 0 重量%) >

- (a) SPRIT NIGROSINE SJ (Dye Specialities, INC.) 1 5 重量部
(c) DM 6 2 2 (エポキシメタクリレート、ナガセ化成工業 (株) 製) 3 0 重量部
(d) “サンブレン” L Q - T 1 3 3 1 (ポリウレタン樹脂、三洋化成工業 (株) 製) 5 5 重量部
[溶媒成分]
(1) ジメチルホルムアミド 5 0 重量部
(2) エチルセロソルブ 2 5 重量部
(3) メチルイソブチルケトン 2 5 重量部

実施例 3

実施例 1 において、感熱層塗液の組成を以下に示すものに代えた以外は全て同様に印刷版原版を作製し、同様に評価したところ、2 2 5 m J / s (4 5 0 m W) 以上 4 ★

★ 5 0 m J / s (9 0 0 m W) 以下ではシリコーンゴム層のみが、それよりエネルギーの高い領域ではシリコーンゴム層と共に感熱層が除去されていた。

【0 1 4 1】

<感熱層組成 (固形分濃度 1 0 重量%) >

- (a) SPRIT NIGROSINE SJ (Dye Specialities, INC.) 1 5 重量部
(b) “ナーセム” Ti (日本化学産業 (株) 製) 2 0 重量部
(c) DM 6 2 2 (エポキシメタクリレート、ナガセ化成工業 (株) 製) 3 0 重量部
(d) “サンブレン” L Q - T 1 3 3 1 (ポリウレタン樹脂、三洋化成工業 (株) 製) 3 5 重量部
[溶媒成分]
(1) ジメチルホルムアミド 5 0 重量部
(2) エチルセロソルブ 2 5 重量部
(3) メチルイソブチルケトン 2 5 重量部

実施例 4

実施例 1 において、感熱層塗液の組成を以下に示すものに代えた以外は全て同様に印刷版原版を作製し、同様に評価したところ、1 7 5 m J / s (3 5 0 m W) 以上 4

2 5 m J / s (8 5 0 m W) 以下ではシリコーンゴム層のみが、それよりエネルギーの高い領域ではシリコーンゴム層と共に感熱層が除去されていた。

【0 1 4 2】

<感熱層組成 (固形分濃度 10 重量%)>

- (a) “KAYASORB” IR-820B (赤外光吸収染料、日本化薬 (株) 製) 10 重量部
- (b) 鉄 (III) アセチルアセトネート (半井化学薬品 (株) 製) 20 重量部
- (c) DM622 (エポキシメタクリレート、ナガセ化成工業 (株) 製) 30 重量部
- (d) “サンブレ” LQ-T1331 (ポリウレタン樹脂、三洋化成工業 (株) 製) 40 重量部
- [溶媒成分]
- (1) ジメチルホルムアミド 50 重量部
- (2) エチルセロソルブ 25 重量部
- (3) メチルイソブチルケトン 25 重量部

実施例 5

実施例 1 において、感熱層塗液の組成、およびシリコーンゴム層塗液の組成を以下に示すものに代えた以外は全て同様に印刷版原版を作製し、同様に評価したところ、
175 mJ/s (350 mW) 以上 500 mJ/s (1 *

* 000 mW) 以下ではシリコーンゴム層のみが、それよりエネルギーの高い領域ではシリコーンゴム層と共に感熱層が除去されていた。

【0143】

<感熱層組成 (固形分濃度 10 重量%)>

- (a) SPRIT NIGROSINE SJ (Dye Specialities, INC.) 15 重量部
- (b) “アルミキレート” D (アルミニウム (III) モノアセチルアセトネート ビスエチルアセトアセテート、川研ファインケミカル (株) 製) 20 重量部
- (c) “スミライトレジン” PR-50731 (ノボラック樹脂、住友デュレス (株) 製) 30 重量部
- (d) “サンブレ” LQ-T1331 (ポリウレタン樹脂、三洋化成工業 (株) 製) 35 重量部
- [溶媒成分]
- (1) ジメチルホルムアミド 50 重量部
- (2) エチルセロソルブ 25 重量部
- (3) メチルイソブチルケトン 25 重量部

<シリコーンゴム層組成 (固形分濃度 7 重量%)>

- (1) ポリジメチルシロキサン (分子量約 25,000、末端水酸基) 100 重量部
- (2) ビニルトリ (メチルエチルケトオキシム) シラン 10 重量部

[溶媒成分]

- (1) “アイソパー” E (エクソン化学 (株) 製)

※評価したところ、125 mJ/s (250 mW) 以上 4

00 mJ/s (800 mW) 以下ではシリコーンゴム層のみが、それよりエネルギーの高い領域ではシリコーンゴム層と共に感熱層が除去されていた。

実施例 6

実施例 5 において、感熱層塗液の組成を以下に示すものに代えた以外は全て同様に印刷版原版を作製し、同様に※

【0144】

<感熱層組成 (固形分濃度 10 重量%)>

- (a) “KAYASORB” IR-820B (赤外光吸収染料、日本化薬 (株) 製) 10 重量部
- (b) 鉄 (III) アセチルアセトネート (半井化学薬品 (株) 製) 20 重量部
- (c) “スミライトレジン” PR-50731 (ノボラック樹脂、住友デュレス (株) 製) 30 重量部
- (d) “サンブレ” LQ-T1331 (ポリウレタン樹脂、三洋化成工業 (株) 製) 40 重量部
- [溶媒成分]
- (1) ジメチルホルムアミド 50 重量部
- (2) エチルセロソルブ 25 重量部

27

(3) メチルイソブチルケトン

実施例 7

実施例 5 において、感熱層塗液の組成を以下に示すものに代えた以外は全て同様に印刷版原版を作製し、同様に評価したところ、 225 mJ/s (450 mW) 以上 5 *

<感熱層組成 (固形分濃度 10 重量%) >

(a) SPRIT NIGROSINE SJ (Dye Specialities, INC.) 15 重量部

(b) “アルミキレート” D (アルミニウム (III) モノアセチルアセトネート
ビスエチルアセトアセテート、川研ファインケミカル (株) 製)

(c) “スミラック” PC-1 (レゾール樹脂、住友デュレス (株) 製) 10 重量部

(d) “サンブレ” LQ-T1331 (ポリウレタン樹脂、三洋化成工業 (株)
製) 30 重量部 45 重量部

[溶媒成分]

(1) ジメチルホルムアミド 50 重量部

(2) エチルセロソルブ 25 重量部

(3) メチルイソブチルケトン 25 重量部

実施例 8

実施例 5 において、感熱層塗液の組成を以下に示すものに代えた以外は全て同様に印刷版原版を作製し、同様に評価したところ、 175 mJ/s (350 mW) 以上 4 ※

* 00 mJ/s (1000 mW) 以下ではシリコーンゴム層のみが、それよりエネルギーの高い領域ではシリコーンゴム層と共に感熱層が除去されていた。

<感熱層組成 (固形分濃度 10 重量%) >

(a) SPRIT NIGROSINE SJ (Dye Specialities, INC.) 15 重量部

(b) “アルミキレート” D (アルミニウム (III) モノアセチルアセトネート
ビスエチルアセトアセテート、川研ファインケミカル (株) 製)

(c) “スミラック” PC-1 (レゾール樹脂、住友デュレス (株) 製) 20 重量部

(d) “サンブレ” LQ-T1331 (ポリウレタン樹脂、三洋化成工業 (株)
製) 30 重量部 35 重量部

[溶媒成分]

(1) ジメチルホルムアミド 50 重量部

(2) エチルセロソルブ 25 重量部

(3) メチルイソブチルケトン 25 重量部

比較例 3

実施例 5 において、感熱層塗液の組成を以下に示すものに代えた以外は全て同様に印刷版原版を作製し、同様に評価したところ、 475 mJ/s (950 mW) 以上で★

※ 25 mJ/s (850 mW) 以下ではシリコーンゴム層のみが、それよりエネルギーの高い領域ではシリコーンゴム層と共に感熱層が除去されていた。

★ やっとシリコーンゴム層が除去されるという感度の低い版しか得られなかった。

<感熱層組成 (固形分濃度 10 重量%) >

(a) SPRIT NIGROSINE SJ (Dye Specialities, INC.) 15 重量部

(c) “スミラック” PC-1 (レゾール樹脂、住友デュレス (株) 製) 30 重量部

(d) “サンブレ” LQ-T1331 (ポリウレタン樹脂、三洋化成工業 (株)
製) 55 重量部

[溶媒成分]

(1) ジメチルホルムアミド 50 重量部

(2) エチルセロソルブ 25 重量部

(3) メチルイソブチルケトン 25 重量部

実施例 9

50 実施例 5 において、感熱層塗液の組成を以下に示すもの

に代えた以外は全て同様に印刷版原版を作製し、同様に評価したところ、175mJ/s(350mW)以上425mJ/s(850mW)以下ではシリコーンゴム層*

*のみが、それよりエネルギーの高い領域ではシリコーンゴム層と共に感熱層が除去されていた。

【0148】

<感熱層組成(固形分濃度10重量%)>

- | | |
|---|-------|
| (a) SPRIT NIGROSINE SJ (Dye Specialities, INC.) | 15重量部 |
| (b) “ナーセム” Ti (日本化学産業(株)製) | 20重量部 |
| (c) “リポキシ” VR-90 (エポキシアクリレート、昭和高分子(株)製) | 30重量部 |
| (d) “サンプルン” LQ-T1331 (ポリウレタン樹脂、三洋化成工業(株)製) | 35重量部 |

[溶媒成分]

- | | |
|-----------------|-------|
| (1) ジメチルホルムアミド | 50重量部 |
| (2) エチルセロソルブ | 25重量部 |
| (3) メチルイソブチルケトン | 25重量部 |

実施例10

実施例5において、感熱層塗液の組成、およびシリコーンゴム層塗液の組成を以下に示すものに代えた以外は全て同様に印刷版原版を作製し、同様に評価したところ、※

※175mJ/s以上でシリコーンゴム層が除去された版が得られた。

【0149】

<感熱層組成(固形分濃度10重量%)>

- | | |
|---|-------|
| (a) “KAYASORB” IR-820B (赤外光吸収染料、日本化薬(株)製) | 10重量部 |
| (b) “ナーセム” Ti (日本化学産業(株)製) | 10重量部 |
| (c) “スミライトレジ” PR-50731 (ノボラック樹脂、住友デュレス(株)製) | 50重量部 |
| (d) “サンプルン” LQ-T1331 (ポリウレタン樹脂、三洋化成工業(株)製) | 30重量部 |

[溶媒成分]

- | | |
|----------------|-------|
| (1) ジメチルホルムアミド | 10重量部 |
| (2) テトラヒドロフラン | 90重量部 |

<シリコーンゴム層組成(固形分濃度7重量%)>

- | | |
|--------------------|--------|
| (1) ビニル基含有ポリシロキサン | 100重量部 |
| (2) ハイドロジェンポリシロキサン | 5重量部 |
| (3) 重合禁止剤 | 1重量部 |
| (4) 触媒 | 2重量部 |

[溶媒成分]

- (1) “アイソパー” E (エクソン化学(株)製)

★られた。

【0150】実施例12

実施例11

実施例10において、感熱層組成物をバーコーターで塗布した後、乾燥を130℃で1分間とした以外は全て同様に印刷版原版を作製し、同様に評価したところ、1540mJ/s以上でシリコーンゴム層が除去された版が得★

厚さ0.24mmの脱脂したアルミ板上に下記の組成よりなる溶液を塗布し、200℃、2分間乾燥し、3g/m²の断熱層を設けた。

【0151】

<断熱層組成(固形分濃度16.7重量%)>

- | | |
|---|-------|
| (1) エポキシ・フェノール樹脂“カンコート”90T-25-3094 (関西ペイント(株)製) | 15重量部 |
| (2) “ホワイ” UL7E265 (住化カラー(株)製、酸化チタン) | 2重量部 |

[溶媒成分]

- | | |
|----------------|-------|
| (1) ジメチルホルムアミド | 85重量部 |
|----------------|-------|

次いで、この断熱層上に次の組成を有する感熱層組成物を塗布し、80℃で1分間乾燥し、膜厚2g/m²の感

熱層を設けた。

50 【0152】

<感熱層組成(固形分濃度12.5重量%)>

- (a) SPRIT NIGROSINE SJ (Dye Specialities, INC.) 5重量部
 (b) “アルミキレート” D (アルミニウムモノアセチルアセトネートビスエチルアセトアセテート、川研ファインケミカル(株)製) 30重量部
 (c) “スミラック” PC-1 (レゾール樹脂、住友デュレス(株)製) 70重量部
 (d) “サンプルン” LQ-909L (ポリウレタン樹脂、三洋化成工業(株)製) 20重量部

[溶媒成分]

- (1) テトラヒドロフラン 875重量部

さらに、この感熱層の上に下記の組成を有するシリコーン * 設けた。

ンゴム組成物をバーコーターで塗布した後、100℃で 【0153】

1分間湿熱硬化させて2.0μmのシリコーンゴム層を*

<シリコーンゴム層組成(固形分濃度8.4重量%)>

- (1) ポリジメチルシロキサン(分子量約35,000、末端水酸基) 100重量部
 (2) ビニルトリス(メチルエチルケトオキシム) シラン 9重量部
 (3) ジブチル錫ジアセテート 0.5重量部

[溶媒成分]

- (1) “アイソパーE” (エクソン化学(株)製) 1200重量部

上記のようにして得られた積層板に、厚さ8μmのポリプロピレンフィルム“トレファン”(東レ(株)製)をカレンダーローラーを用いてラミネートし、直描型水なし平版印刷版原版を得た。

【0154】この後、実施例1と同様にレーザー照射を行い、同様に現像を行った。この際、前処理液としては東レ(株)製“PP-F”を、現像液としては水を、後処理液としては東レ(株)製“PA-F”を用いた。

【0155】その結果、あるエネルギー領域においてレーザー光が照射された部分のみが残存し、その他の部分はシリコーンゴム層が剥離したポジ型の水なし平版印刷版が得られた。

【0156】さらに、得られた印刷版を印刷機HAMADA RS46L(ハマダ印刷機械(株)製)に取り付け、水なし平版用インキ(ドライオカラーNSI 藍大日本インキ化学工業(株)製)を使用して上質紙に印刷を行い、印刷物において画像を再現できたレーザー出力の最小の値(mJ/秒)を調べた結果、250mJ/※

※秒であった。

【0157】比較例4

実施例12において、感熱層中の光熱変換物質である

(a) SPRIT NIGROSINESJを抜いた以外は全く同様にして印刷版原版を作製し、同様に評価したところ、シリコーンゴム層が版面全体にわたり剥がれた版しか得られなかった。

【0158】比較例5

実施例12において、感熱層中の金属キレート化合物である(b) “アルミキレート” Dを抜いた以外は全く同様にして印刷版原版を作製し、同様に評価したところ、シリコーンゴム層が版面全体にわたり剥がれた版しか得られなかった。

【0159】実施例13

厚さ0.24mmの脱脂したアルミ板上に下記の組成よりなる溶液を塗布し、200℃、2分間乾燥し、3g/m²の断熱層を設けた。

【0160】

<断熱層組成(固形分濃度17.1重量%)>

- (1) ポリウレタン樹脂“ミラクトラン” P22S (日本ミラクトラン(株)製) 100重量部
 (2) ブロックダイソシアネート“タケネートB830”(武田薬品工業(株)製) 20重量部
 (3) エポキシ・フェノール・尿素樹脂“SJ9372”(関西ペイント(株)製) 8重量部
 (4) ジブチル錫ジアセテート 0.5重量部
 (5) “FINEX” 25 (白色顔料、堺化学(株)製) 10重量部
 (6) “KET-YELLOW” 402 (黄色顔料、大日本インキ化学工業(株)製) 10重量部

[溶媒成分]

33

(1) ジメチルホルムアミド

この断熱層上に、次の組成を有する感熱層組成物を塗布 * 設けた。

し、80℃で1分間乾燥し、膜厚3g/m²の感熱層を * 【0161】

<感熱層組成(固形分濃度10重量%)>

- (a) カーボンブラック分散ロジン変性マレイン酸樹脂 15重量部
(内カーボンブラック10重量部)
- (b) 鉄(III)アセチルアセトネート(半井化学薬品(株)製) 10重量部
- (c) “スミライトレジン”PR-50731(ノボラック樹脂、住友デュレス(株)製) 20重量部
- (d) “エポキシエステル”3000M(水酸基含有アクリレート、共栄社化学(株)製) 20重量部
- (e) “サンブレ”LQ-T1331(ポリウレタン樹脂、三洋化成工業(株)製) 40重量部
- (f) “TSL”8370(シリル基含有アクリレート、東芝シリコーン(株)製) 5重量部

[溶媒成分]

- (1) N, N-ジメチルホルムアミド 220重量部
- (2) テトラヒドロフラン 770重量部

この感熱層の上に下記シリコーンゴム層組成物をバーコート * 出力280mJ/秒以上でポジ型の水なし平版印刷版が
ーターを用いて塗布し、乾燥膜厚2.0μm、乾燥条件 20 得られた。

は120℃×1分間とした以外は全く実施例12と同様 【0162】

に印刷版原版を作成し、評価を行ったところ、レーザー※

<シリコーンゴム層組成(固形分濃度9.4重量%)>

- (1) α, ω-ジビニルポリジメチルシロキサン(重合度770) 100重量部
- (2) HMS-501(チッソ(株)製 両末端メチル(メチルヒドロジェンシロキサン)(ジメチルシロキサン)共重合体 SiH基数/分子量=0.69mol/g) 4重量部
- (3) オレフィン配位白金 0.02重量部
- (4) “BY24-808”(ダウコーニングシリコーン(株)製 反応抑制剤) 0.3重量部

[溶媒成分]

- (1) “アイソパー”E(エッソ化学(株)製) 1000重量部

実施例14

★されたネガ型の水なし平版印刷版が得られた。

実施例13における感熱層を下記に変更し、乾燥膜厚

【0163】さらに、製版後の版を用いて、レーザー出

2.5g/m²、乾燥条件は150℃×2分間とした以

力200mJ/秒における画線部ベタ部の感熱層の厚さ

外は全く実施例13と同様に印刷版原版を作製し、同様

を測定したところ2.3g/m²であり、残存率が92

の評価を行ったところ、レーザー出力130mJ/秒以

%であることが判明した。

上でレーザー照射部のシリコーンゴム層が特異的に除去★

【0164】

<感熱層組成(固形分濃度28重量%)>

- (a) “KAYASORB”IR-820B(赤外線吸収染料、日本化薬(株)製) 10重量部
- (b) “ナーセム”Ti(日本化学産業(株)製) 15重量部
- (c) ペンタオキシプロピレンジアミン/グリシジルメタクリレート/メチルグリシジルエーテル=1/3/1mol比付加反応物 15重量部
- (d) m-キシリレンジアミン/グリシジルメタクリレート/メチルグリシジルエーテル=1/2/2mol比付加反応物 15重量部
- (e) m-キシリレンジアミン/グリシジルメタクリレート/3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン=1/3/1mol比付加反応物 3重量部

35

36

- (f) “デナコール” EX-411 (ペンタエリストルポリグリシジルエーテル、ナガセ化成工業 (株) 製) 5 重量部
- (g) “サンブレ” T-1331 (ポリウレタン樹脂 三洋化成工業 (株) 製、ガラス転移温度 T_g : -37°C) 30 重量部
- (h) マレイン酸 0.5 重量部
- (i) “パーヘキサ” 3M (有機過酸化化物 日本油脂 (株) 製) 5 重量部

[溶媒成分]

(1) テトラヒドロフラン : 200 重量部

(2) ジメチルホルムアミド : 50 重量部

また、感熱層の初期弾性率は 20 kgf/mm^2 であった。

【0165】実施例 15

実施例 14 における感熱層を下記に変更し、乾燥膜厚 2.5 g/m^2 になるように塗布し、 $80^{\circ}\text{C} \times 1$ 分間乾燥した。その後、“アイドルフィン” 2000 (岩崎電気 (株) 製、メタルハライドランプ) を用いて、空気中で感熱層全面に 11 mW/cm^2 で 120 秒間紫外線を照射した。

* 【0166】さらにその後、実施例 14 と同じシリコーンゴム層を塗設し、水なし平版印刷版原版を作製した。実施例 14 と同様に評価を行ったところ、レーザー出力 130 mJ/秒 以上でネガ型の水なし平版印刷版が得られた。

【0167】製版後の版を用いて、レーザー出力 200 mJ/秒 における画線部ベタ部の感熱層の厚さを測定したところ 2.25 g/m^2 であり、残存率が 90% であることが判明した。

【0168】また、感熱層の初期弾性率は 19 kgf/mm^2 であった。

* 【0169】

<感熱層組成 (固形分濃度 28 重量%)>

- (a) “KAYASORB” IR-820B (赤外線吸収染料、日本化薬 (株) 製) 10 重量部
- (b) “ナーセム” Ti (日本化学産業 (株) 製) 15 重量部
- (c) ペンタオキシプロピレンジアミン/グリシジルメタクリレート/メチルグリシジルエーテル = $1/3/1\text{ mol}$ 比付加反応物 15 重量部
- (d) m-キシリレンジアミン/グリシジルメタクリレート/メチルグリシジルエーテル = $1/2/2\text{ mol}$ 比付加反応物 15 重量部
- (e) m-キシリレンジアミン/グリシジルメタクリレート/3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン = $1/3/1\text{ mol}$ 比付加反応物 3 重量部
- (f) “デナコール” EX-411 (ペンタエリストルポリグリシジルエーテル、ナガセ化成工業 (株) 製) 5 重量部
- (g) “サンブレ” T-1331 (ポリウレタン樹脂 三洋化成工業 (株) 製、ガラス転移温度 T_g : -37°C) 30 重量部
- (h) マレイン酸 0.5 重量部
- (i) “IRGACURE” 651 (Ciba Geigy (株) 製 ベンジルジメチルケタール) 2 重量部
- (j) “ミヒラーケトン” (保土谷化学 (株) 製 4, 4'-ジメチルアミノベンゾフェノン) 5 重量部

[溶媒成分]

(1) テトラヒドロフラン

200 重量部

(2) ジメチルホルムアミド

50 重量部

実施例 16

EC 処理を施した厚さ $80\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム “ルミラー” (東レ (株) 製) の上に、実施例 12 と同じ感熱層、同じシリコーンゴム層を設けた。さらに、実施例 12 と同じカバーフィルムをラミネートし、直描型水なし平版印刷版原版を得た。

【0170】得られた直描型印刷版原版を実施例 12 と同様に、レーザー照射を行い、カバーフィルムを剥離した後、水/ジエチレングリコールモノ-2-エチルヘキ

シルエーテル : $90/10$ (重量部/重量部) の混合溶液に 1 分間浸漬し、さらに精製水を浸した現像パッド (3M (株) 製) を用いて版面を摩擦したところ、レーザー出力 280 mJ/秒 以上でレーザー照射部のシリコーンゴム層のみが選択的に残存し、それ以外の部分のシリコーンゴム層が脱離したポジ型の水なし平版印刷版が得られた。

【0171】実施例 17

砂目立てしたアルミ板を 80°C に加熱した弗化ジルコニ

ウムの5%水溶液で2分間表面処理し、乾燥して基板とした。この基板の上に実施例1の感熱性組成物を乾燥膜厚 2.0 g/m^2 になるように塗布し、 60°C で1分間乾燥して直描型印刷版原版を作製した。実施例12と同様にしてレーザー照射を行い、希薄なPS版現像液（富士写真フイルム（株）製ネガタイプ用現像液原液を純水で10倍に希釈したもの）で現像を行ったところ、レーザー出力 100 mJ/秒 以上でレーザー照射部のみが選択的に残存したネガ型の水あり平版印刷版が得られた。

【0172】実施例18

実施例12における水酸基含有化合物である（c）“スミラック”PC-1（レゾール樹脂）を（c）“マルカ＊

<感熱層組成（固形分濃度11.6重量%）>

（a）“SOHN BLACK”（Waterbase）（三菱化学（株）製、カーボンブラックの水分散ペースト） 7重量部

（b）鉄（III）アセチルアセトネート（半井化学薬品（株）製） 10重量部

（c）“ゴーセノール”KL-05（ポリビニルアルコール、日本合成化学工業（株）製） 8重量部

（d）合成例1のポリマー 15重量部

（e）“TSL”8350（γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、東芝シリコーン（株）製） 2重量部

[溶媒成分]

（1）精製水 280重量部

（2）エタノール 40重量部

この感熱層の上に下記の組成を有するシリコーンゴム組成物をバーコーターで塗布した後、 110°C で1分間湿熱硬化させて $2.0\text{ }\mu\text{m}$ のシリコーンゴム層を設け、さらに“トレファン”（東レ（株）製、ポリプロピレン）※30

<シリコーンゴム層組成（固形分濃度8.4重量%）>

（1）ポリジメチルシロキサン（分子量約35,000、末端水酸基） 100重量部

（2）エチルトリアセトキシシラン 10重量部

（3）ジブチル錫ジアセテート 0.3重量部

[溶媒成分]

（1）“アイソパーG”（エクソン化学（株）製） 1200重量部

レーザー照射後の版は、カバーフィルムを剥離した後、水/ジエチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル：95/5（重量部/重量部）の混合溶液に1分間浸漬し、さらに精製水を浸した現像パッド（3M（株）製）を用いて版面を摩擦したところ、レーザー出力 110 mJ/秒 以上でレーザー照射部のシリコーンゴム層が除去されたネガ型の水なし平版印刷版が得られた。

【0177】さらに、製版後の版を用いて、レーザー出力 200 mJ/秒 における画線部ベタ部の感熱層の厚さを測定したところ 1.9 g/m^2 であり、残存率95%であった。

【0178】実施例20

*リンカー”PHM-C（ポリ（p-ヒドロキシスチレン）、丸善石油化学（株）製）：70重量部に変更した以外は全く実施例12と同様に印刷版原版を作製し、同様に評価した。

【0173】その結果、レーザー出力 280 mJ/秒 以上でレーザー照射部のみが選択的に残存したポジ型の平版印刷版が得られた。

【0174】実施例19

実施例1で得た断熱層の上に、次の組成を有する感熱層組成物を塗布し、 150°C で1分間乾燥し、膜厚 2 g/m^2 の感熱層を設けた。

【0175】

※イルム $12\text{ }\mu\text{m}$ ）をラミネートし、直描型水なし平版印刷版原版を得た。

【0176】

実施例19で得られた印刷版原版に、波長 1064 nm 、ビーム径 $100\text{ }\mu\text{m}$ （ $1/\text{e}^2$ ）の半導体励起YAGレーザーを用いて連続線の書き込みを行った。記録エネルギーは 0.75 J/cm^2 とした。

【0179】その後、実施例19と同様に現像処理したところ、レーザー光が照射されたシリコーンゴム層のみが除去されたネガ型の水なし平版印刷版が得られた。

【0180】画線部感熱層の膜厚を測定したところ、 1.75 g/m^2 であり、残存率87.5%であった。

【0181】実施例21

砂目立てしたアルミ板を 80°C に加熱した弗化ジルコニウムの5%水溶液で2分間表面処理し、乾燥して基板とした。この基板の上に下記の感熱性組成物を乾燥膜厚5.

0 g/m²になるように塗布し、150℃で1分間乾燥

した。

*

<感熱層組成(固形分濃度54重量%)>

- | | |
|---|-------|
| (a) “KAYASORB” IR-820B (赤外線吸収染料、日本化薬(株)製) | 5重量部 |
| (b) “アルミキレート” A (アルミニウムアセチルアセトネート、川研ファインケミカル(株)製) | 20重量部 |
| (c) “エポキシエステル” 80MFA (エポキシアクリレート、共栄社化学(株)製) | 40重量部 |
| (d) “KAYAMER” PM-21 (含リンモノマー、日本化薬(株)製) | 5重量部 |
| (e) “サンブレ” LQ-T1331 (ポリウレタン樹脂、三洋化成工業(株)製) | 40重量部 |
| (f) トリレンジイソシアネート | 5重量部 |
| (g) 酢酸 | 2重量部 |
| [溶媒成分] | |
| (1) ジメチルホルムアミド | 50重量部 |
| (2) エチルセロソルブ | 25重量部 |
| (3) メチルイソブチルケトン | 25重量部 |

感熱層上に実施例19と同じシリコーンゴム層を塗設し、直描型水なし平版印刷版原版を得た。得られた原版は、実施例19と同様にレーザー照射を行い、同様に現像した。その結果、レーザー出力110mJ/秒以上でネガ型の水なし平版印刷版が得られた。

【0183】さらに、製版後の版を用いて、レーザー出力200mJ/秒における画線部ベタ部の感熱層の厚さ※

※を測定したところ4.9g/m²であり、残存率98%であった。

【0184】実施例22

厚さ0.24mmの脱脂したアルミ板上に下記の組成よりなる溶液を塗布し、200℃、2分間乾燥し、3g/m²の断熱層を設けた。

【0185】

<断熱層組成(固形分濃度16.7重量%)>

- | | |
|---|---------|
| (1) エポキシ・フェノール樹脂“カンコート”90T-25-3094 (関西ペイント(株)製) | 15重量部 |
| (2) “KAYASORB” IR-820B (赤外線吸収染料、日本化薬(株)製) | 0.16重量部 |
| [溶媒成分] | |
| (1) ジメチルホルムアミド | 85重量部 |

この断熱層上に、次の組成を有する感熱層組成物を塗布 ★を設けた。

し、130℃で1分間乾燥し、膜厚1g/m²の感熱層 ★ 【0186】

<感熱層組成(固形分濃度10重量%)>

- | | |
|--|--------|
| (a) “KAYASORB” IR-820B (赤外光吸収染料、日本化薬(株)製) | 10重量部 |
| (b) “ナーセム” Ti (日本化学産業(株)製) | 10重量部 |
| (c) “スミライトレジ” PR-50731 (ノボラック樹脂、住友デュレス(株)製) | 40重量部 |
| (d) “サンブレ” LQ-T1331 (ポリウレタン樹脂、三洋化成工業(株)製) | 30重量部 |
| (e) N,N,N'-トリ(2-ヒドロキシ-3-メタクリロキシプロピル)-N'- (2-ヒドロキシ-3-トリメトキシシリルプロピルオキシプロピル) ポリオキシプロピレンジアミン | 10重量部 |
| [溶媒成分] | |
| (1) ジメチルホルムアミド | 100重量部 |
| (2) テトラヒドロフラン | 700重量部 |
| (3) イソプロピルアルコール | 100重量部 |

感熱層上に実施例 13 と同じシリコーンゴム層を塗設し、直描型水なし平版印刷版原版を得た。得られた原版は、実施例 13 と同様にレーザー照射を行い、同様に現像した。その結果、レーザー出力 130 mJ/秒以上でネガ型の水なし平版印刷版が得られた。

【0187】実施例 23

実施例 22 の感熱層上に、下記シリコーンゴム層組成物*

<シリコーンゴム層組成 (固形分濃度 9.4 重量%)>

(1) α , ω -ジビニルポリジメチルシロキサン (重合度 770)

100 重量部

(2) HMS-501 (チッソ (株) 製 両末端メチル (メチルハイドロジェンシロキサン) (ジメチルシロキサン) 共重合体 SiH 基数/分子量 = 0.69 mol/g)

4 重量部

(3) オレフィン配位白金

0.02 重量部

(4) “BY24-808” (ダウコーニングシリコーン (株) 製 反応抑制剤)

0.3 重量部

(5) ビニルトリ (メチルエチルケトオキシム) シラン

4 重量部

[溶媒成分]

(1) “アイソパー” E (エッソ化学 (株) 製)

1000 重量部

本実施例の結果を表 1~4 に示す。

※【表 1】

【0189】

※

* をバーコーターを用いて塗布し、乾燥膜厚 2.0 μ m、乾燥条件は 120℃×1 分間とした以外は全く実施例 22 と同様に印刷版原版を作成し、評価を行ったところ、レーザー出力 140 mJ/秒以上でネガ型の水なし平版印刷版が得られた。

【0188】

【表 2】

表 1

実施例									
1	2	3	4	5	6	7	8		
アルミ板									
ポリウレタン/ブロックドイソシアネート/エポキシ・フェノール・炭素樹脂									
主要組成物組成	光熱硬化物質	CB 10	ニグロシン 15	IR820B 10	ニグロシン 15	IR820B 10	ニグロシン 15		
	金属キレート化合物	鉄アセチルアセトナート 20	ナニセムTi 20	ニグロシン 20	ニグロシン 20	ニグロシン 20	アルミキレートD 10	20	
	活性水素基含有化合物	エポキシメタクリレート 30			ポリウレタン 80				
	バインダー	25	35	40	35	40	45	35	
乾燥処理など 150℃×1分									
シリコーンゴム層の種類 付加型									
脱オキシム型									
自動現像機/PP-1									
ネガ型									
ポジ型/ネガ型									
露光 (mJ/cm ²)	175	225	175	175	125	225	175		
備考									

表

7

実施例								
9	10	11	12	13	14	15	16	17
アルミ板							樹脂板	アルミ板
モノマー/プロパゲイター /モノマー・フェノール・尿素樹脂			モノマー・フェノール 樹脂/顔料	モノマー/プロパゲイター /モノマー・フェノール・尿素樹脂/顔料			なし	なし
ニグロシン 15	IR820B 10		ニグロシン 4	CB 9	IR820B 10		ニグロシン 4	
20	ナーセムTi 10		アルミレートD 24	モノマー/プロパゲイター 9	ナーセムTi 15		アルミキレートD 24	
モノマー/プロパゲイター 30	ノボラック樹脂 50		モノマー・フェノール 56	モノマー/モノマー 18/18	モノマー/エポキシ 84 / 5		レゾール樹脂 56	
35	ポリウレタン 30		モノマー/プロパゲイター 18	モノマー/プロパゲイター 36	ポリウレタン 80		ポリウレタン 18	
150℃×1分		180℃×1分	80℃×1分		150℃×2分	80℃×1分、UV照射	80℃×1分	60℃×1分
脱材型	付加型		脱材型	付加型			脱材型	なし
自動現像機/PP-1			自動現像機/PP-F				手現像	7秒現像液
ネガ型			ポジ型		ネガ型		ポジ型	ネガ型PS版
175	175	150	250	280	130	130	280	100

【表3】

表 3

実施例					
1 8	1 9	2 0	2 1	2 2	2 3
アルミ板					
エポキシ・フェノール樹脂/酸化チタン			なし	エポキシ・フェノール樹脂 /IR820B	
ニグロシン 4	CB 17		IR820B 4	IR820B 10	
76ミレトD 24	鉄アセチルアセトナート 24		76ミレトA 17	ナーセムTi 10	
PHM-C 58	エポキシ・フェノール樹脂/フェノール 88 / 19		エポキシ・フェノール 38	フェノール樹脂/モノマー 40 / 10	
4-ヒドロキシ 16	(4-ヒドロキシ・フェノール)		4-ヒドロキシ 84	ポリウレタン 30	
80℃×1分		150℃×1分		180℃×1分	
脱着型		脱着型		付加型	樹脂含有
顕像機/PP-F		手現像		自動現像機/PP-F	
ポジ型		ネガ型		ネガ型	
280	110	未測定	110	130	140
		YAGレーザー			

【表4】

表 2

			比較例					
			1	2	3	4	5	
基板			アルミ板					
断熱層の主要組成物			エポキシ/プロパドイソシアート /エポキシ・フェノール・尿素樹脂			エポキシ・フェノール樹脂 /酸化チタン		
感熱層	主要組成物構成	光熱変換物質	種類 重量%	なし	ニグロシン 15		なし	ニグロシン 5.2
		金属キレート化合物	種類 重量%	エポキシ/プロパドイソシアート 20	なし	なし	エポキシD 25	なし
		活性水素基含有化合物	種類 重量%	エポキシメタクリレート 90		フェノール樹脂 80	レゾール樹脂 58 74	
		バインダー	種類 重量%	50	ポリウレタン 65 66		ポリウレタン 17 21	
	乾燥処理など		150℃×1分				80℃×1分	
シリコンゴム層の種類			付加型		脱枠型	脱枠型		
現像処理			自動現像機/PP-1			自動現像機/PP-F		
ポジ型/ネガ型			(ネガ型)			(ポジ型)		
感度 (mJ/s)			現像不能	500	475	シリコン剥がれ		
備考								

【0190】

【発明の効果】本発明は、直描型印刷版原版において、
感熱層が (a) 光熱変換物質と (b) 金属キレート化合物 * 30

* 物を含有することで、レーザー光照射後の煩雑な工程を
必要とせずとも画像再現性の良好な直描型水なし平版が
得られる。